

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000031306 A

(43)Date of publication of application: 05.06.2000

(21)Application number: 1019980047281

(22)Date of filing: 05.11.1998

(71)Applicant: CHEIL INDUSTRIES INC.

(72)Inventor: JANG, DU WON  
JUNG, HAE RYONG  
JUNG, MIN GYO  
KIM, HYEON DON

(51)Int. Cl. C08L 81/02

(54) POLYTHIOPHENE-BASED CONDUCTIVE POLYMER SOLUTION COMPOSITION WITH GOOD CONDUCTIVITY AND TRANSPARENCY

(57) Abstract:

PURPOSE: A composition is provided to produce conductive film which has good conductivity and transparency and used for shielding electromagnetic wave. CONSTITUTION: A PEDT is a conductive polymer which is water-soluble, stable against temperature and atmosphere and has good transparency while forming film. The PEDT 16 to 32 wt% is needed to have both good transparency and conductivity. Alcohol solvent used for the PEDT polymer is methanol, ethanol, propanol, isopropanol and butanol. The solution composition is to add sulfonate monomer dopant, alcohol solvent and amide-based organic solvent in turn in a minute while stirring PEDT solution in the blunger; and to mix it homogeneously.

COPYRIGHT 2000 KIPO

## Legal Status

Date of request for an examination (20010418)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20040630)

Patent registration number (1004424080000)

Date of registration (20040720)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)내한민국특허청(KH)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C08L 81/02

(11) 공개번호 특2000-0031306  
(43) 공개일자 2000년06월05일

(21) 출원번호 10-1998-0047281  
(22) 출원일자 1998년11월05일

(71) 출원인 제일모직 주식회사 유현식  
경상북도 구미시공단동 290번지  
(72) 발명자 김현준  
대전광역시 유성구 전민동 세종 아파트 108동 205호  
정해룡  
경기도 수원시 장안구 정자동 동신 아파트 209동 1313호  
정민교  
서울특별시 은평구 신사동 300-72  
장두원  
대전광역시 유성구 전민동 세종 아파트 103동 1103호  
(74) 대리인 김윤배  
이범일

실사청구: 없음

(54) 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액조성물

요약

본 발명은 투명 재질위에 코팅하였을 때 표면저항이  $1\text{K}\Omega/\square$  이하의 고전도성을 가지며, 투과도가 92% 이상의 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물을 제공하기 위한 것이다.

즉, 본 발명은 폴리티오펜계 전도성 고분자 수용액 16 내지 32 중량%, 탄소수 1개 내지 4개인 알콜 56 내지 84 중량%, 아미이드계 유기용매 1 내지 12 중량%, 및 술폰산기를 가진 모노머 도판트 0.01 내지 0.2 중량% 로 이루어진 전도성 및 투명성이 우수한 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 조성물은 투명성이 요구되는 TV 브라운관 화면 표면, 컴퓨터 모니터 화면 표면, 기타 유리, 폴리카보네이트 및 아크릴판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 CPP(casting polypropylene) 필름 등의 투명기질 표면 위에서 TCO(Tianstemanners Central Organization)규격을 만족하는 전자파 차폐 기능을 발휘한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 코팅막을 형성했을때 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 고분자 용액 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액에 소량의 아미이드계 유기용매 및 소량의 술폰산기(-SO

<sub>3</sub>H)를 가진 모노머 도판트를 함께 첨가하여 투과도 92%이상인면서 표면저항이  $1\text{K}(1000)\Omega/\square$  이하인 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액의 조성물에 관한 것이다.

최근 전도성 고분자를 이용한 브라운관 유리표면의 도전성 코팅재료 주목받기 시작한 것은 미국 특허 제 5,035,926호 및 제 5,391,472호에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리티오펜계 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDT)이 주목받기 시작하면서부터 이다.

이 전도성 고분자는 폴리아닐린계, 폴리피롤렌계와 이차리, 폴리티오펜계와 같은 다른 전도성 고분자에 비해서 우수한 투명도를 나타내

은, 환경적인 측면에서도 매우 유리하다.

이러한 수분산 PEDT의 대표적인 예로서는 현재 판매 중인 (주)베이어(Bayer) 사의 케이트론 피[Baytron P(Grade A4071)]가 대표적 인 경우이다.

그러나, 비록 PEDT 전도성 고분자가 투명도가 우수하여도 92%의 고투명도를 유지하기 위해서는 저농도의 PEDT (1.3 중량% 용액 기 준 24% 이하)로 코팅해야 하므로 일반적인 방법으로는 표면 저항 100KΩ 이하를 달성하기 어렵다. 또한 막강도를 보강하기 위하여 알콕시실란[RSi(OR

$^1_3$ )](여기서 R 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소부틸이고, R<sup>1</sup> 는 메틸 또는 에틸이다)로부터 제조되는 실리카졸을 첨가할 경우 비도 전성의 실리카졸 때문에 전도도는 더욱 저하하여 100KΩ/□ 이하의 도전성막을 제조하기에는 더더욱 불가능하여 기존의 기술로는 저 전도성이 요구되는 점진적감지용 코팅재 정도로만 사용되고 있는 실정이다[(주)베이어사의 베이트론 피 기술자료 참조]].

그래서, 이러한 단점들 때문에 투과율 92% 이상의 고투명이면서, 전자와 차폐재로서 상품성이 있는 TCO규격을 만족시키는 표면저 항 1KΩ/□ 이하로 실현하는 기술은 기존의 기술로는 거의 불가능하였다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 브라운관 유리표면과 같은 투명 재질위에 코팅할 때 표면 저항이 1KΩ/□이하의 고전도도를 가지며, 투과도가 92% 이상의 고투명성을 갖는 PEDT 전도성 고분자 박막의 제조를 위한 조성물을 개발하여, 브라운관 표면에 코팅하여 TCO규격을 만족시키는 높 은 전도성의 전자파 차폐용으로 사용하기 위한 것이다.

본 발명자들은 상기와 같은 목적의 제품을 개발하기 위해 노력한 결과, PEDT전도성 고분자 용액에 아미이드계 유기용매 및 술포산 기를 가진 모노머 도판트를 첨가 할 때, 각각 첨가했을 때보다 함께 첨가했을 때 전도도가 대폭 증가한다는 현상을 발견하고, 이러한 물질을 이용한 최적화 실험을 실시한 결과 본 발명을 완성하게 되었다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 첫 번째 구현예에 따르면, 폴리티오오펜계 전도성 고분자 수용액 16 내지 32 중량%, 탄소수 1개 내지 4개이한 알콜 56 내 지 84 중량%, 아미이드계 유기용매 1 내지 12 중량%, 및 술포산기를 가진 모노머 도판트 0.01 내지 0.2 중량% 로 이루어진 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오오펜계 전도성 고분자 용액 조성물로서, 이 용액으로 코팅막을 제조했을 때 표면 저항이 1KΩ/□이하, 투명도 92%이상, 연필경도도 B 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 조성물은 경도가 요구되지 않는 투명 기질 표면에 코팅하여 사용하거나, 경도가 요구되는 곳에서는 본 발명의 코팅재료 조성된 막 위에 실리카졸 용액으로 코팅하여 막강도를 보강시킬 수 있다.

본 발명에 따른 상기 용액 조성물들을 유리 또는 합성 수지 필름과 같은 투명 기질 위에 코팅하면 전도도가 1 내지 20KΩ/□, 투명도가 90 내지 98%, 경도 4 내지 6H인 고전도성 및 고투명성의 하드 코팅막이 얻어진다.

본 발명에서 전도성 고분자의 예로서는 (주)베이어사의 PEDT(상품명 : 베이트론 피)이며, 이 PEDT는 도판트로서 폴리스티렌술포네 이트(PSS)가 도핑되어 있어 물에 잘 녹는 성질을 나타내며, 열적 및 대기 안정성이 매우 우수하다. 또한 PEDT는 물에 최적 분산성을 유지하기 위하여 PEDT 및 PSS 고형분 농도가 1.0 내지 1.5 중량%로 조성되어 있다. 상기 PEDT는 추가로 물 또는, 알콜 또는 유전 상수가 큰 용매와 잘 혼합되기 때문에 이러한 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때도 기타의 전도성 고 분자인 폴리아닐린, 폴리피롤에 비해서 우수한 투명도를 나타낸다.

PEDT 전도성 고분자 사용량은 16 내지 32 중량% 가 적당하며, 16중량% 미만일 경우, 추가로 첨가되는 아미이드계 유기용매 및 술포산 모노머 도판트를 아무리 많은 양을 사용해도 1KΩ/□ 이하의 고전도성을 실현하기가 어려우며, 32 중량% 를 초과하여 첨가하면 착색성을 가진 전도성 고분자량의 증가에 따른 투과도가 92% 이하로 감소하여 바람직하지 않다.

본 발명의 PEDT 전도성 고분자의 알콜용매로서는 메탄올, 에탄올, 프로필올, 이소프로판올 또는 부탄올과 같은 탄소수 1개 내지 4개 사이인 알콜류가 해당되고, 이러한 알콜 용매들은 단독으로 사용하거나, 상호 혼합하여 사용할 수도 있으나 가장 바람직하기로 는 끓는점의 차이가 다른 알콜용매 2개 내지 3개를 혼합하여 사용할 때이다. 이때 코팅후 용매가 순차적으로 증발하여 PEDT 전도성 고분자의 분산성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있다.

알콜 용매의 사용량은 56 내지 84 중량%가 적당한다. 56 중량% 미만의 경우는 코팅막의 분산성이 떨어져 적절치 못하며, 84 중량% 를 초과할 경우는 분산성은 좋으나 전도도를 감소시키는 문제가 있어 또한 적절치 못하다.

본 발명의 아미이드계 용매로서는 포름아미드(FA), N-메틸포름아미드(NMFA), N, N-디메틸포름아미드(DMF), 아세트아미드(AA), N-메틸아세트아미드(NMAA), N, N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸프로피온아미드(NMPA) 또는 N-메틸피롤리 돈(NMP)이 바람직하다. 이러한 아미이드계 용매들은 공통적으로 분자내 아미이드기 [R

<sup>1</sup>(CO)NR<sup>2</sup>NR<sup>3</sup>](여기서 R 은 H, CH<sub>3</sub>, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-이다)를 가지는 공통적인 특징이 있다.

1KΩ/□ 이하를 실현하기 위해서는 표 1의 그룹 중 1, 2 그룹일 때이다.

이러한 아미드 유기용매 사용량에 있어서 1 내지 12 중량%가 적절한데, 1 중량% 미만의 경우는 추가로 첨가되는 도판트의 양을 증가시켜도 1KΩ/□ 이하의 전도도 상승 효과는 나타나지 않는다. 12 중량%를 초과할 경우는 추가로 첨가되는 도판트의 용해도를 방해하여 전도도 상승효과를 상승시킬 수 없으며, 또한 비점이 높은 아미드 유기용매의 양이 증가함에 따른 고온소성을 해야 하여 이로 인한 PEDT 전도성 고분자의 열에 의한 전도도 방해를 가져오는 단점이 있다.

#### 아미드 유기용매 첨가에 따른 전도도 상승효과 분류

전도도 상승효 과 정 도	그룹1:매우 큼	그룹2:대체로 큼	그룹3:보통	그룹4:적음
아미드 용매 그룹	FA + NMPFA + NMAA	FANMPNMAANMPANMAA + NMPNMPA + DMPNMAA + NMAAFA + NMPAFA + NMPA	NMFANMP + DMPNMAA + DMFNMPA + DMFFA + DMF	DMFDMADMF + NMFADMA + NMFMA

본 발명에서의 PEDT전도성 고분자는 추가로 재도핑하기 위하여 첨가되는 술포산기를 가진 모노머 도판트의 종류에는 p-폴루엔 술포산(p-TSA), 도데실벤젠 술포산(DDBSA), 1,5-안트라퀴논술포산(1,5-AQSA), 2,6-안트라퀴논 다이술포산(2,6-AQSA), 안트라퀴논술포산(AQSA), 4-히드록시벤젠 술포산(4-HBSA), 메틸술포산(MSA) 및 니트로벤젠술포산(NBSA)등이 있다. 이들은 소금 염의 형태로 존재하기 때문에 질산 수용액(pH=2)을 이용하여 산의 형태로 치환하여 사용한다. 산으로 치환된 본 도판트는 1 내지 4 중량% 수용액 상태로 사용하는 것이 적당하며, 가장 바람직하기로는 1 내지 2 중량% 수용액일 때이다. 그 이유는 수용액 상태로 첨가할 경우 가 고체(또는 필름) 상태로 첨가할 경우보다 전도성 고분자에 균일하게 분산되어 전도도 상승효과가 크며, 막균일도 면에서도 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 도판트들은 PEDT 전도성 고분자에 도핑되어 전하를 안정화시켜 전기전도도 향상에 기여하게 된다. 그리고 전도도 향상에 효과가 가장 큰 도판트는 본 크기 가 작은 p-TSA, 4-HBSA 또는 NBSA를 첨가할 경우이다. 이러한 도판트들은 고분형(필름)기준 0.01 내지 0.2중량%가 적당하고, 0.2 중량%를 초과할 경우에는 분산성 및 막전도도가 오히려 나쁜 단점이 있어 적절치 못하며, 0.01중량% 미만일 경우는 본 발명의 1KΩ/□ 이하의 고전도도를 달성할 수 없다.

본 발명에 따른 고전도성 및 고풍형성을 갖는 폴리티오펜 전도성 고분자 용액 조성물의 제조방법은 다음과 같다. 혼합용기 내에서 PEDT 전도성 고분자 수용액을 넣고 격렬히 교반하면서, 약 1분 간격으로 술포산 모노머 도판트, 알콜용매, 아미드계 유기용매를 차례로 첨가하고, 약 2 내지 4시간정도 균일히 혼합하여 제조를 완료한다.

이하 상기와 같은 방법으로 제조된 코팅 용액 조성물로 전자파 차폐 목적의 고풍형, 고전도성 코팅막의 제조방법에 대하여 설명하고 있다.

브라운관(컴퓨터, TV) 유리표면, CPP 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리카보네이트 및 아크릴 판넬과 같은 투명기질 표면 위에 본 발명의 혼합 용액 조성물을 컷고 바(bar)코팅이나 스프인코팅으로 균일하게 도포한 후, 80 내지 140℃ 정도의 건조 온도에서 약 10 내지 30분 내지 건조시키면 전자파 차폐용 저저전도막 고전도성의 폴리티오펜 고분자막이 제조된다.

이하 본 발명의 두 번째 구현예에 따르면, 폴리티오펜계 전도성 고분자 수용액 16 내지 32 중량%, 탄소수 1개 내지 4개이하인 알콜 52 내지 82 중량%, 아미드계 유기용매 1 내지 8 중량%, 및 술포산기를 가진 모노머 도판트 0.01 내지 0.4 중량%로 이루어진 고전도성 및 고풍형성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물로서, 이 용액으로 코팅막을 제조했을 때 표면 저항이 1KΩ/□이하, 투명도 92%이상, 연필경도가 2H 이상인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 조성물은 경도가 요구되는 투명기질 표면 위에 그대로 코팅하여 사용할 수 있고, 본 발명의 코팅재로 조성된 막 위에 실리카를 100% 용액으로 코팅 및 열경화하면 표면 경도가 더욱 더 증가하여 9H 이상의 고타입도를 유지할 수 있다.

본 발명에서 전도성 고분자의 예로서는 (주)베이어사의 PEDT(상품명: 베이트론 피)이며, 이 PEDT는 도판트로서 폴리스티렌술포네이트(PSS)가 도핑되어 있어 물에 잘 녹는 성질을 나타내며, 열적 및 대기 안정성이 매우 우수하다. 또한 PEDT는 물에 최적 분산성을 유지하기 위하여 PEDT 및 PSS 고분형 농도가 1.0 내지 1.5 중량%로 조정되어 있다. 상기 PEDT는 추가로 물 또는, 알콜 또는 유전 상수가 큰 용매와 잘 혼합하기 때문에 이러한 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때 기타의 전도성 고분자인 폴리알릴린, 폴리피롤에 비해서 우수한 투명도를 나타낸다.

PEDT 전도성 고분자 사용량은 16 내지 32 중량%가 적당하며, 16중량% 미만일 경우, 추가로 첨가되는 아미드계 유기용매 및 술포산 모노머 도판트를 아무리 많은 양을 사용해도 1KΩ/□ 이하의 고전도성을 실현하기가 어려우며, 32 중량%를 초과하여 첨가하면 착색성을 가진 전도성 고분자량의 증가에 따른 투과도가 92% 이하로 감소하여 바람직하지 않다.

본 발명의 PEDT 전도성 고분자의 알콜용매로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올과 같은 탄소수 1개 내지 4개 이하에 있는 알콜류가 해당하고, 이러한 알콜 용매들은 단독으로 사용하거나, 상호 혼합하여 사용할 수도 있으나 가장 바람직하기로는 끓는점의 차이가 다른 알콜용매 2개 내지 3개를 혼합하여 사용할 때이다. 이때 코팅후 용매가 순차적으로 증발하여 PEDT 전도성 고분자의 분산성이 우수한 코팅막을 형성할 수 있다.

알콜 용매의 사용량은 52 내지 82 중량%가 적당한데, 52 중량% 미만의 경우는 코팅막의 분산성이 떨어져 적절치 못하며, 82 중량%를 초과할 경우는 분산성은 좋으나 전도도를 감소시키는 문제가 있어 또한 적절치 못하다.

되는 비전도성인 폴리실리카겔보다 상대적으로 낮게 되어 전도도가 불균형해지는 문제점 뿐 아니라, 코팅액의 분산성면에서도 바람직하지 않은 단점이 있다.

본 발명의 아마이드계 용매로서는 포름아마이드(FA), N-메틸포름아마이드(NMFA), N, N-디메틸포름아마이드(DMF), 아세트아마이드(AA), N-메틸아세트아마이드(NMAA), N, N-디메틸아세트아마이드(DMA), N-메틸프로판아마이드(NMPA) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP)이 바람직하다. 이러한 아마이드계 용매들은 공통적으로 분자내 아미도기[ $\text{R}$

$^1(\text{CO})\text{NR}^2\text{R}^3$ ](여기서 R은 H,  $\text{CH}_3$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 이다)를 가지는 공통적인 특징이 있다.

아마이드계 용매를 단독으로 PEDT전도성 고분자에 첨가하여도 전도도를 증가시키는 역할을 하는데 그 효과의 순서는 하기 표 1에 나타난 바와 같다. 이 경우 투과도 92% 이상이면 전도도는 최고 3KΩ/□ 정도밖에 도달할 수 없어서 본 발명이 목표로 하는 1KΩ/□ 이하 달성은 거의 불가능하다. 또한 본 발명에서 술폰산기를 가진 모노머 도판트의 함께 사용하여 투과도 92%, 전도도 1KΩ/□ 이하를 실현하기 위해서는 표 1의 그룹 중 1, 2 그룹일 때이다.

이러한 아미도계 유기용매 사용량에 있어서 1 내지 8 중량%가 적절한데, 8 중량%를 초과할 경우는 추가로 첨가되는 도판트의 용해도를 방해하여 본 발명에서 목표로 하는 1KΩ/□ 이하의 전도도를 달성할 수 없을 뿐 아니라 또한 비점이나 높은 아미도계 유기용매의 양이 증가함에 따른 고온소성을 해야 하고 이로 인한 PEDT전도성 고분자의 열에 의한 전도도 방해를 가져오는 단점이 있다. 1 중량% 미만의 경우는 본 발명에서 바라는 1KΩ/□ 이하의 전도도 상승효과를 내기 어렵다.

본 발명에서의 PEDT전도성 고분자는 추가로 재투입하기 위하여 첨가되는 술폰산기를 가진 모노머 도판트의 종류에는 p-톨루엔 술폰산(p-TSA), 도데실벤젠 술폰산(DBBSA), 1,5-안트라퀴논술폰산(1,5-AQSA), 2,6-안트라퀴논 다이스술폰산(2,6-AQSA), 안트라퀴논술폰산(AQSA), 4-히드록시벤젠 술폰산(4-HBSA), 메틸술폰산(MSA) 및 나트륨벤젠술폰산(NBSA) 등이 있다. 술폰산기를 가진 모노머 도판트의 사용량은 0.01 내지 0.4 중량%가 적당하며, 0.4 중량%를 초과할 경우에는 분산성이 나빠져 고균일막을 제조할 수 없으므로 전도도가 나빠지고, 0.01 중량% 미만의 경우는 본 발명의 목표인 1KΩ/□ 이하의 전도도 상승효과를 내기 어렵다. 이들은 소용액의 형태로 존재하기 때문에 질산 수용액(pH=2)을 이용하여 산의 형태로 치환하여 사용한다. 산으로 치환된 본 도판트는 1 내지 4 중량% 수용액 상태로 사용하는 것이 적당하며, 가장 바람직하기로는 1 내지 2 중량% 수용액일 때이다. 그 이유는 수용액 상태로 첨가할 경우가 그체(또는 원액) 상태로 첨가할 경우보다 전도성 고분자에 균일하게 분산되어 전도도 상승효과가 크며, 균일도 면에서도 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 도판트들은 PEDT 전도성 고분자에 도포되어 전하를 안정화시켜 전기전도도 향상에 기여하게 된다. 그리고 전도도 향상에 효과가 가장 큰 도판트는 분자 크기가 작은 p-TSA, 4-HBSA 또는 NBSA를 첨가할 경우이다.

본 발명의 조성물을 제조하기 위한 혼합방법을 설명하면 다음과 같다. 상기 혼합방법 중 물리적 혼합방법(방법 1)은 실리카겔 용액을 제조하는 단계 1 및 실리카겔-PEDT 전도성 혼합용액을 제조하는 단계 2로 이루어져 있으며, 상기 실리카겔 용액의 제조는 알콕시실란, 알콜용매 및 물을 상온에서 8내지 12시간 혼합하는 단계로 이루어져 있고, 상기 실리카겔-PEDT전도성 혼합용액의 제조는 PEDT 용액(1.3 중량%), 술폰산기를 갖는 모노머 도판트 용액, 실리카겔 용액 및 아미도계 유기용매를 상온에서 4 내지 6시간 혼합하여 고경도 및 고전도성을 갖는 PEDT 용액 조성물을 제조하는 것으로 이루어져 있다.

본 발명의 조성물을 제조하기 위한 상기 혼합방법 중 두 번째 혼합방법(방법 2)인 In-Situ(동시반응) 방법은 PEDT 용액(1.3 중량%), 알콕시실란, 알콜용매, 아미도계 유기용매 및 술폰산기를 가진 모노머 도판트 용액을 상온에서 6내지 10시간 혼합하여 고경도 및 고전도성을 갖는 PEDT 용액 조성물을 제조하는 것으로 이루어져 있다.

본 발명의 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜 전도성 고분자 용액 조성물의 제조방법은 상기 방법 1과 같은 물리적 혼합 방법과 상기 방법 2와 같은 동시 반응방법 모두를 사용하여 제조 가능하다. 상기 방법 2의 동시반응을 통하여 제조하였을 때가 상기 방법 1의 물리적 혼합방법을 통하여 제조했을 때 보다 경도가 우수한 막을 제조할 수 있는 장점이 있다.

상기 방법으로 제조한 코팅액으로 브라운관(컴퓨터, TV) 유리표면과 같은 투명 기질 표면 위에 본 발명의 혼합 용액 조성물을 붓고 바(bar)코팅이나 스프레이코팅으로 균일하게 도포한 후, 150 내지 180℃ 정도의 건조 오븐에서 약 30분 내지 1시간 건조시키면 전자파 차폐용 고전도성의 고경도 투명막 폴리티오펜 전도성 고분자 막이 제조된다.

이하 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해서 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으며, 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 다음의 실시예에 반드시 국한되는 것은 아니다.

실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 5다음 표 1의 실시예 1~14에서는 본 발명의 고전도성을 갖는 저경도 투명막 폴리티오펜 전도성 고분자 용액의 대표적인 조성적인 조성도와 코팅도 및 물성을 나타내었다. 아미도계 용매를 단독 또는 술폰산 모노머 도판트 단독, 또는 본 발명의 조성을 벗어난 결과를 비교예 1 내지 5에 예시하였다.

여기서 예시한 전도성 고분자 수용액은 폴리스티렌술포네이트(PSS)가 도핑된 폴리메틸렌디옥시티오펜(PEDT)이며, 이 시료는 수용액상의 (주)제이여사의 베이트론 피(상품명, Grade A4071)(고형분 1.3 중량%)를 그대로 사용하였다. 사용된 메탄올 및 에탄올은 모두 알도리치(Aldrich)사 제품을 그대로 사용하였다. 본 발명에서 추가로 도포증하기 위해 첨가되는 술폰산 모노머 도판트의 종류에는 p-TSA, 1,5-AQSA, 2,6-AQSA, 4-HBSA 및 NBSA 등은 모두 알도리치사 제품의 염의 형태로 구입하여 물에 녹여 1 중량% 수용액으로 만들고, 질산 이온은 수용액으로 pH=2정도로 산의 형태로 변환하였다. 하기 표 1의 실시예 및 비교예들에서의 함량은 1% 수용액 기준으로 사용한 양을 나타낸다.

코팅 용액의 제조는 PEDT전도성 고분자 수용액[PEDT(aq)]을 고반기에 넣고 격렬히 교반하면서, 술폰산 모노머 도판트 수용액, 알콜 아미도계 용매를 차례로 첨가하고 첨가가 완료된 후 초추가로 약 2시간 교반하여 코팅용액 제조를 완료한다.



실시에 15 내지 17 예서는 동시반응(방법 2)을 통하여 제조된 용액으로 제조된 도막 물성에 관한 것이다. 용액의 혼합시간은 상온에서 8시간 정도로 하였다. 본 실시예 18 내지 31에서의 용액의 제조방법은 본문의 물리적 혼합방법(방법 1)을 이용하여 제조하였으며 혼합시간은 실리카졸 용액의 경우 (단계 1)는 10시간, 실리카졸+PEDT전도성 고분자 용액 제조시 (단계 2)는 5시간으로 하였다. 실시예 15 내지 17에서는 동시 반응을 통하여 제조된 용액으로 제조된 도막 물성에 관한 결과이다.

코팅막 제조방법, 물성측정방법도 표 1에서와 같은 방법을 이용하였다.

[표2]

	PEDT수용액/알콕시실란/알콜/아마이드계유기 용매/솔폰산 모노도판트	막물성			
		전도 (KΩ/□)	투명도 (T%)	경도 (H)	막균일 성
실시예 15	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA(20/4/63/2/1/10)	0.95K	97	9	양호
실시예 16	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA(24/4/59/2/1/10)	0.80K	95	7	양호
실시예 17	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA(30/4/53/2/1/10)	0.78K	92	7	양호
실시예 18	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA (20/4/63/2/1/10)	0.98K	96	6	양호
실시예 19	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA(24/4/59/2/1/10)	0.85K	95	4	양호
실시예 20	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA(30/4/53/2/1/10)	0.83K	92	2	양호
실시예 21	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/1,5-AQSA (26/4/57/2/1/10)	0.83K	95	4	양호
실시예 22	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/2,6-AQSA (26/4/57/2/1/10)	0.85K	95	4	양호
실시예 23	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA (26/4/57/2/1/10)	0.82K	95	4	양호
실시예 24	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/NBSA(26/4/57/2/1/10)	0.83K	95	4	양호
실시예 25	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMAA/p-TSA (26/4/57/2/1/10)	0.80K	95	4	양호
실시예 26	PEDT(aq)/TEOS/EtOH/FA/NMP/4-HBSA (26/4/57/2/1/10)	0.82K	94	4	양호
실시예 27	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA (26/4/54/4/2/10)	0.80	96	4	양호
실시예 28	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA(26/4/59/4/2/5)	0.82	94	4	매우 양호
실시예 29	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/NMAA/NMP/4-HBSA (26/4/57/2/1/10)	0.90	94	4	양호
실시예 30	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/NMPA/NMAA/4-HBSA (26/4/57/2/1/10)	0.90	94	4	양호
실시예 31	PEDT(aq)/MTEOS/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA (26/1/3/57/2/1/10)	0.85	94	3	양호
비교예 6	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP(26/4/77/2/1)	6K	95	B이하	양호
비교예 7	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/p-TSA(26/4/60/10)	10K	92	B이하	양호
비교예 8	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA (36/4/57/2/1/10)	1K	90	B이하	양호
	PEDT수용액/알콕시실란/알콜/아마이드계유기 용매/솔폰 산 모노도판트	전도 (KΩ/□)	투명도 (T%)	경도 (H)	막균일 성
비교예	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/4-HBSA	10K	95	B이하	불량(택

비고	TEOS/FA/NMP/p-TSA				
11	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA (26/1/60/1/2/10)	0.78	95	1	양호
12	PEDT(aq)/TEOS/MeOH/FA/NMP/p-TSA (26/10/58/1/2/10)	6K	94	6	불량

## 발명의 효과

본 발명의 조성물 용액을 유리 또는 합성수지 필름과 같은 투명 기질 위에 코팅하면 전도도가 전자파차폐관련 가장 엄격한 스웨덴 노동자협회가 저정한 TCO(Tianstemann's Central Organization)규격을 만족하는 극히 높은  $1\text{K}\Omega/\square$  이하를 실현할 수 있다. 즉, 알콜시실란이 사용되는 고경도막의 경우는 전도도가 0.54 내지  $1\text{K}\Omega/\square$ , 투과도가 92 내지 97%, 연필 경도가 2 내지 9H 까지, 높은 전도성의 고경도 투명막 폴리티오렌계 전도성 고분자막이 얻어진다. 본 발명의 조성물은 높은 막투명성을 가질 수 있기 때문에 브라운관(CRT:Cathod Ray Tube)유리 표면이나, 컴퓨터 보안경 표면과 같은 투명기질 표면위에 코팅하면 우수한 차폐능을 가진 고투명성 전자파차폐막을 조성할 수 있고, 기존의 폴리티오렌계 전도성 고분자의 한계인 투과도 92%이상이면서 표면저항이  $1\text{K}(1000)\Omega/\square$  이하인 고전도성을 갖는 투명막 폴리티오렌계 고분자 용액의 조성물을 제조 할 수 있다.

본 발명의 조성물은 투명성이 요구되는 TV 브라운관 화면 표면, 컴퓨터 모니터 화면 표면 뿐 아니라 기타 유리, 폴리카보네이트 아크릴판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 CPP(casting polypropylene) 필름 등의 투명기질 표면 위에서 TCO규격을 만족하는 전자파차폐 기능을 발휘한다.

## (57)청구의 범위

### 청구항1

폴리티오렌계 전도성 고분자 수용액 16 내지 32 중량%, 알콜용매 56 내지 84 중량%, 아미이드계 유기용매 1 내지 12 중량%, 및 습윤산기를 가진 모노머 도판트 0.01 내지 0.2 중량% 로 이루어진 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항2

제 1항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 폴리에틸렌디옥시티오렌 수용액인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항3

제 1항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 고형분의 농도가 1.0 내지 1.5 중량%인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항4

제 1항에 있어서, 상기 알콜용매는 탄소수가 1개 내지 4개 이하인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항5

제 1항에 있어서, 상기 아미이드계 용매로는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N, N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 및 N-메틸 피롤리돈으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나를 선택하여서 되는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항6

제 1항에 있어서, 상기 습윤산기를 갖는 모노머 도판트로서 p-톨루엔 술폰산, 1,5-안트라퀴논술폰산, 2,6-안트라퀴논 다이술폰산, 안트라퀴논술폰산, 4-히드록시벤젠 술폰산, 또는 나트륨벤젠술폰산을 사용하는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항7

폴리에틸렌계 전도성 고분자 수용액 16 내지 32 중량%, 알콜시실란[RS(OR)<sup>1</sup>]<sub>3</sub>(여기서 R 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소부틸이고, R<sup>1</sup> 는 메틸 또는 에틸이다) 2 내지 8 중량%, 알콜 용매 52 내지 82 중량%, 아미이드계 유기용매 1 내지 8 중량% 및 습윤산기를 갖는 모노머 도판트 0.01 내지 0.4 중량%인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오렌계 전도성 고분자 용액 조성물.

### 청구항8

제 7항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 폴리에틸렌디옥시티오렌 수용액인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는



제 7항에 있어서, 상기 전도성 고분자 수용액은 고형분의 농도가 1.0 내지 1.5 중량% 인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물.

#### 청구항10

제 7항에 있어서, 상기 알콕시실란으로서 테트라알콕시실란[Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>](여기서 R<sup>1</sup>은 메틸 또는 에틸이다), 알킬트리에톡시실란[RSi(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub>](여기서 R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소부틸, R<sup>1</sup>은 메틸 또는 에틸이다) 인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물.

#### 청구항11

제 7항에 있어서, 상기 알콕 용매는 탄소수가 1개 내지 4개 이하인 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물.

#### 청구항12

제 7항에 있어서, 상기 아미이드계 용매로는 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N, N-디메틸포름아마이드, 아세트아마이드, N-데틸아세트아마이드, N, N-디메틸아세트아마이드, N-메틸프로피온아마이드 및 N-메틸 피롤리돈으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나를 선택하여서 되는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물.

#### 청구항13

제 7항에 있어서, 상기 술폰산기를 갖는 모노머 도판트로서 p-톨루엔 술폰산, 1,5-안트라퀴논술폰산, 2,6-안트라퀴논 다이술폰산, 4-히드록시벤젠 술폰산, 메틸술폰산, 니트로벤젠술폰산을 사용하는 것을 특징으로 하는 고전도성 및 고투명성을 갖는 폴리티오펜계 전도성 고분자 용액 조성물.